

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 2 3 9 6 0 7

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 8 月 30 日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C01B 31/04	101	A		
H01M 4/58				
10/40		Z		

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平 5 - 4 7 3 1 4
(22) 出願日	平成 5 年 (1993) 2 月 1 2 日

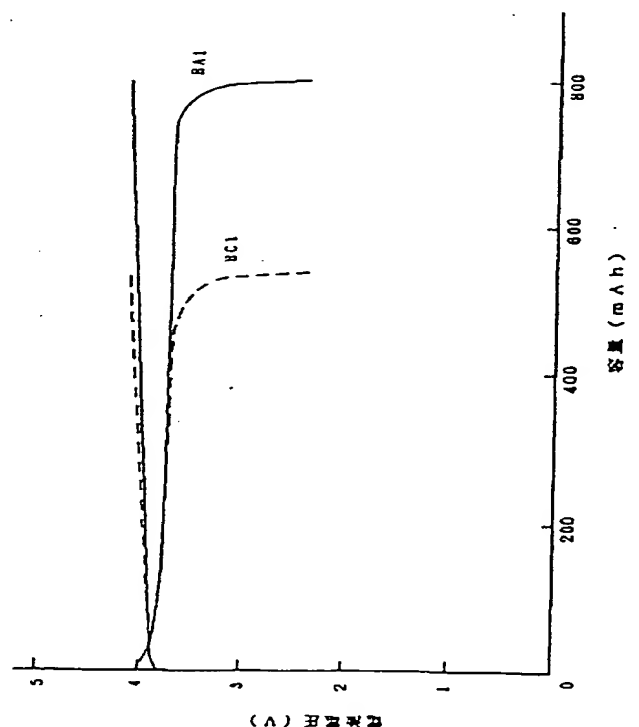
(71) 出願人	0 0 0 0 0 1 8 8 9 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号
(72) 発明者	藤本 正久 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 1 8 番地 三 洋電機株式会社内
(72) 発明者	西尾 晃治 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 1 8 番地 三 洋電機株式会社内
(72) 発明者	斎藤 俊彦 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 1 8 番地 三 洋電機株式会社内
(74) 代理人	弁理士 松尾 智弘

(54) 【発明の名称】 高黒鉛化炭素材料の製造方法及び二次電池

(57) 【要約】

【構成】 出発原料たる液状有機化合物を層状構造を有する粘土鉱物の層間に挿入した後、前記液状有機化合物を不活性ガス雰囲気下において 2000°C 以上の温度で焼成し、次いで前記粘土鉱物を溶剤に溶かして除去する。

【効果】 本発明方法によれば、高黒鉛化炭素材料を極めて容易に製造することができる。また、本発明方法により製造した高黒鉛化炭素材料を負極に使用した本発明電池は、大きな容量を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】出発原料たる液状有機化合物を層状構造を有する粘土鉱物の層間に挿入した後、前記液状有機化合物を不活性ガス雰囲気下において 2000°C 以上の温度で焼成し、次いで前記粘土鉱物を溶剤に溶かして除去することを特徴とする高黒鉛化炭素材料の製造方法。

【請求項 2】前記溶剤がフッ酸である請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】請求項 1 記載の製造方法により製造された高黒鉛化炭素材料が、負極に使用されてなる二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高黒鉛化炭素材料の製造方法及びその製造方法に係わる二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、リチウム二次電池などの負極材料として、炭素材料が、デンドライトの生成がなくサイクル特性に優れるなどの理由から、従前のリチウム金属などに代わる材料として脚光を浴びつつある。

【0003】この種の二次電池においては、充放電時に炭素材料の層間にリチウムイオンが吸蔵又は放出されるが、このときのリチウムイオンの吸蔵放出量すなわち負極容量は、結晶性の高い黒鉛化の進んだ炭素材料ほど大きいことが知られている。

【0004】このような黒鉛化の程度（黒鉛化度）の高い炭素材料を人工的に得るためには、炭素原料たる有機化合物を高温、高圧下で焼成する必要がある。しかし、高温、高圧雰囲気を作り出すことは至難である。このため、従来、次善策として、大気圧下で高温焼成することが行われている。この方法では、焼成温度を高くすることによりある程度黒鉛化度の高い炭素材料が得られる。

【0005】しかしながら、焼成温度を高くするにも限度があるので、上記の方法では、黒鉛化度の極めて高い、すなわち二次電池の負極材料として好適な炭素材料を製造することは困難である。このため、従来、黒鉛化度の高い炭素材料（人造黒鉛）を簡便に得る方法の出現が囑望されていた。

【0006】本発明は、この要望に応えるべくなされたものであって、その目的とするところは、黒鉛化度の高い炭素材料を簡便に得ることができる製造方法及びその方法により得た炭素材料を負極に使用してなる大容量の二次電池を提供するにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための請求項 1 記載の発明に係る高黒鉛化炭素材料の製造方法（以下、「本発明方法」と称する。）は、出発原料たる液状有機化合物を層状構造を有する粘土鉱物の層間に挿入した後、前記液状有機化合物を不活性ガス雰囲気下において 2000°C 以上の温度で焼成し、次いで前記

粘土鉱物を溶剤に溶かして除去する方法である。

【0008】また、請求項 3 記載の発明に係る二次電池（以下、「本発明電池」と称する。）は、請求項 1 記載の製造方法により製造された高黒鉛化炭素材料が、負極に使用されてなる。

【0009】本発明方法では、高黒鉛化に必要な要件の一つである高圧雰囲気が、出発原料たる液状有機化合物を粘土鉱物の層間に挿入することにより創出される。

【0010】粘土鉱物の層状構造は、主に分子間のファンデルワールス力により維持されており、この層間はかなりの高圧（ $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 程度）下にあるので、液状有機化合物を粘土鉱物の層間に挿入して焼成するということは、液状有機化合物を高圧反応容器内で焼成することと同じことになる。本発明方法はこの原理を巧みに利用したものである。

【0011】本発明における粘土鉱物は、粘土の主成分として天然に産出する含水ケイ酸塩の一種であり、層状構造を有しその層間に液状有機化合物を挿入し得るものである。具体例としては、モンモリロナイト、パーミキュライト、パイロフィライト、タルク、雲母などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0012】また、本発明における液状有機化合物についても、粘土鉱物をこれに浸漬して、当該粘土鉱物の層間に挿入し得るものであり、且つ、焼成により黒鉛化し得る有機化合物であれば特に制限されない。具体例としては、石油コークス、各種樹脂、コールタールピッチ、メソフェーズピッチ、石油ピッチなどが挙げられる。なお、常温では固形であっても加熱等の適宜の手段により挿入時に液状となり流動性を有し得る有機化合物も本発明における液状有機化合物に含まれる。

【0013】液状有機化合物は、たとえば液状有機化合物に粘土鉱物を適宜の時間浸漬する方法などにより、容易に粘土鉱物の層間に挿入することができる。

【0014】本発明方法において、焼成温度が 2000°C 以上に規制されるのは、低温での焼成では、たとえ高圧雰囲気下で行っても、黒鉛化度の高い炭素材料が得られないからである。因みに、使用する粘土鉱物の層間圧力によっても多少異なるが、本発明方法によれば、一般に格子面（002）面の d 値（ d_{002} ）が $3.35 \sim 3.36\text{\AA}$ 程度、 c 軸方向の結晶子の大きさ L_c が 1000\AA 以上の結晶性の極めて高い黒鉛化炭素材料が得られる。

【0015】本発明電池は、上記した本発明方法により製造した高黒鉛化炭素材料を負極に使用した二次電池である。負極のリチウムイオン吸蔵放出量が多いため、容量が大きい点が他の二次電池と異なる点である。それゆえ、本発明電池を構成する正極、電解液等の他の部材については特に制限されず、二次電池用として従来使用され、或いは提案されている種々の材料を使用することが可能である。

【0016】たとえば、正極（活物質）としては、改質 MnO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 が例示される。

【0017】また、電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの有機溶媒や、これらとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタンなどの低沸点溶媒との混合溶媒に、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 などの電解液溶質を 0. 7 ~ 1. 5 M（モル／リットル）、就中 1 M の割合で溶かした溶液が例示される。好適な電解液溶媒としては、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒及びビニレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒が挙げられる。

【0018】

【作用】本発明方法において、層状構造を有する粘土鉱物の層間に液状有機化合物を挿入し、高温で加熱すると、当該液状有機化合物は高温、高圧下で焼成されることとなり、黒鉛化の進んだ炭素材料が生成する。また、この本発明方法により製造した黒鉛化の進んだ炭素材料を二次電池の負極に使用すると（本発明電池）、負極のリチウム吸蔵放出量が多いため、容量が大きくなる。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0020】（実施例）本発明方法により単 3 型（A）のリチウム二次電池（本発明電池）を作製した。

【0021】（正極）正極活物質としての LiCoO_2 と導電剤としての黒鉛とを重量比 9 : 1 で混合して得た混合物を、ポリイミドの 5 重量% N-メチルピロリドン（NMP）溶液に分散させてスラリーを調製し、このスラリーをドクターブレード法にて正極集電体としてのアルミニウム箔の両面に塗布した後、 350°C で 2 時間真空乾燥して正極を作製した。

【0022】（負極） 100°C に保持したメソフェーズピッチ中にモンモリロナイトを一昼夜（24 時間）浸漬して、モンモリロナイト 1 g 当たり、0. 1 g のメソフェーズピッチをモンモリロナイトの層間に挿入した。

【0023】次いで、この層間化合物を、空素気流下、 3000°C で 2 時間焼成し、フッ酸でモンモリロナイトを溶かした後、濾過し、濾物を中和し、乾燥して高黒鉛化炭素材料（人造黒鉛）を得た。

【0024】この高黒鉛化炭素材料の粉末 X 線回折による d_{001} 及び l_c は、それぞれ 3. 356 Å、1000 Å であった。

【0025】次いで、このようにして得た高黒鉛化炭素材料を、ポリイミドの 5 重量% N-メチルピロリドン

（NMP）溶液に分散させてスラリーを調製し、このスラリーをドクターブレード法にて負極集電体としての銅箔の両面に塗布した後、 350°C で 2 時間真空乾燥して負極を作製した。

【0026】（電解液）エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、 LiPF_6 を 1 M の割合で溶かして電解液を調製した。

【0027】（電池の作製）以上の正負両極及び電解液を用いて単 3 型の本発明電池 B A 1 を作製した。なお、セパレータとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜（ポリプラスチックス社製、商品名「セルガード」）を使用し、これに先の電解液を注液した。

【0028】図 1 は作製した本発明電池 B A 1 を模式的に示す断面図であり、図示の電池 B A 1 は、正極 1、負極 2、これら両電極を離間するセパレータ 3、正極リード 4、負極リード 5、正極外部端子 6、負極缶 7 などからなる。正極 1 及び負極 2 は、非水系電解液を注入されたセパレータ 3 を介して渦巻き状に巻き取られた状態で負極缶 7 内に収容されており、正極 1 は正極リード 4 を介して正極外部端子 6 に、また負極 2 は負極リード 5 を介して負極缶 7 に接続され、電池内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得ようになっている。

【0029】（比較例）石油コークスを空素雰囲気下において、大気圧下、 3000°C で焼成して炭素材料を得た。この炭素材料（ $d_{001} = 3. 37 \text{ Å}$ ； $l_c = 650 \text{ Å}$ ）を負極材料として使用したこと以外は、実施例と同様にして、比較電池 B C 1 を作製した。

【0030】（両電池の放電特性）200 mA で充電終了電圧 4. 2 V まで充電した後、200 mA で放電終了電圧 2. 4 V まで放電して、両電池の放電特性を調べた。結果を図 2 に示す。

【0031】図 2 は、両電池の放電特性を、縦軸に電池電圧（V）を、また横軸に充放電容量（mAh）をとって示したグラフである。

【0032】同図より、本発明方法により製造した高黒鉛化炭素材料を負極に使用した本発明電池 B A 1 は、大気圧下で焼成して製造した炭素材料を負極に使用した比較電池 B C 1 に比し、容量が格段に大きいことが分かる。

【0033】叙上の実施例では、本発明電池をリチウム二次電池に適用する場合について説明したが、本発明はリチウム二次電池に限られず、負極に炭素材料を使用する二次電池に広く適用し得るものである。

【0034】

【発明の効果】本発明方法によれば、高黒鉛化炭素材料を極めて容易に製造することができる。また、本発明方法により製造した高黒鉛化炭素材料を負極に使用した本発明電池は、大きな容量を有する。以上の如く、本発明は優れた特有の効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 単 3 型の本発明電池の断面図である。

【図 2】 実施例及び比較例で作製した各リチウム二次電池の放電特性を示すグラフである。

【符号の説明】

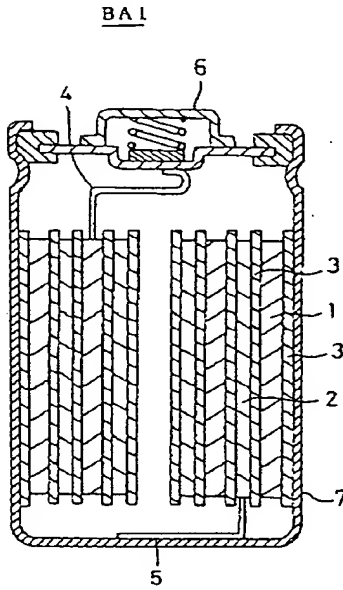
B A 1 本発明電池

1 正極

2 負極

3 セパレータ

【図 1】



【図 2】

